

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4839633号
(P4839633)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/52 1 O 2
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36 C
HO 1 M	10/0525	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 O 3
HO 1 M	10/0566	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 1

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-52813 (P2005-52813)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成17年2月28日 (2005.2.28)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2006-236886 (P2006-236886A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成18年9月7日 (2006.9.7)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成19年11月1日 (2007.11.1)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	齊藤 貴也
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		審査官	土橋 敬介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池および非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンをインターカレーションするリチウム含有複合酸化物を有する正極活物質からなる正極と、非水電解液と、炭素材料を有する負極活物質からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物の表面に Li_2CO_3 と、 $M1_2CO_3$ ($M1$ は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 Li_2CO_3 は除く) および $R-COOM2$ (R はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の官能基、 $M2$ は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素) からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも1種類が備えられていることを特徴とする非水電解質二次電池であって、充電終止電圧が $4.3 \sim 4.5$ V であることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項2】

Li_2CO_3 と、 $M1_2CO_3$ ($M1$ は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 Li_2CO_3 は除く) および $R-COOM2$ (R はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の官能基、 $M2$ は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素) からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも1種類を表面に備えたりチウム含有複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、リチウム含有複合酸化物とセルローズ類を混合する工程と、水を投入した後混練を行う工程と、乾燥する工程と、230 以上で焼成する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【請求項3】

Li_2CO_3 と、 M_1CO_3 (M_1 はH、Na、Liからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 Li_2CO_3 は除く)および R-COOM_2 (R はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の官能基、 M_2 はH、Na、Liからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素)からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも1種類を表面に備えたりチウム含有複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、リチウム含有複合酸化物とセルロース類の水溶液を混練する工程と、乾燥する工程と、230以上で焼成する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】

セルロース類の混合量がリチウム含有複合酸化物に対して重量基準で0.01~2.0%であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】

セルロース類として、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースよりなる群から選ばれた少なくとも1種類が用いられることを特徴とする請求項2から4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】

前記リチウム含有複合酸化物が、リチウムニッケル複合酸化物を含有し、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池、特にその正極活物質に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧と高エネルギー密度を有する二次電池として携帯電話やノート型パソコン、ビデオカムコーダーなどのポータブル電子機器の駆動用電源として実用化され、急速な成長を遂げ、小型二次電池をリードする電池系として生産量は増え続けている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては4V級の高電圧を有するリチウム含有複合酸化物が用いられており、六方晶構造を有するリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_2$)、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$)、リチウムチタン複合酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)若しくは、前記正極活物質を数種組み合わせた混合品が一般的であるが、中でも作動電圧が高く、高エネルギー密度が得られる LiCoO_2 が主流を占めている。

【0004】

また負極にはリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料が用いられているが、放電電位がフラットで高容量密度である黒鉛材料が主に用いられている。

【0005】

さらにこれらの正極活物質または負極活物質は、結着材として例えばポリフッ化ビニリデンや、ポリテトラフルオロエチレンと、必要に応じて、アセチレンブラックや黒鉛などの導電材および溶媒を加え、攪拌・混合し、ペーストになったものを、アルミニウムや銅などの金属箔へ塗布し、乾燥後、圧延、所定寸法に裁断することでシート状に成形し、リチウムイオン二次電池の電極とする。

【0006】

10

20

30

40

50

最近になって、携帯電話など高機能化に伴い、リチウムイオン二次電池はさらなる高容量化を望まれている。高容量化の手段としては、活物質の容量を上げる手法の他に、電池のカット電圧の範囲を広げて、活物質からより多くの容量を引き出す手法が上げられる。後者の方法において、充電電圧を上げることが、電圧、電流容量ともに上がるため、電力容量を増加させる有効な手段であると考えられる。

【特許文献1】特開2001-291519号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来手法では、高電圧化に伴い、高温保存特性の低下、ガス発生量の増加などの問題を招いてしまい、十分な性能を得るに至っていなかった。

【0008】

特許文献1に記載されている方法では、高温保存時にセルロース類が分解し、ガス発生量が多く、電池が膨れたり、遮断弁が作動するなどの問題があった。また、正極活物質に LiCO_2 を使用しており、高電圧では活物質の構造破壊が起こるため、容量低下も大きいといった問題があった。高温保存劣化の原因を解析したところ、正極活物質の表面が電解液と反応することで金属元素が電解液中に溶出し、負極に析出することにより生成した被膜が原因であることを付きとめている。

【0009】

本発明は、上記問題を鑑みたものであり、表面構造を安定化させ、非水電解質二次電池の高温保存特性を最大限に向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために本発明は、リチウムイオンをインタカレーションする遷移金属含有複合酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解液と、炭素材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、 Li_2CO_3 を有し、かつ M_1CO_3 (M_1 は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 Li_2CO_3 は除く) および R-COOM_2 (R はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の官能基、 M_2 は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素) からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも1種類以上を表面に被覆したリチウム含有複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池であって、充電終止電圧が4.3~4.5Vであることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0011】

本発明により、正極活物質の表面が電解液に溶出しづらい安定な物質で被覆されることで、電解液と接触を防ぎ、高温保存時に正極表面と電解液の反応により起こる金属溶出が抑制され、高温保存の課題となる容量劣化やガス発生量の問題が解決される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質の表面にセルロース類を被覆した後に焼成することで、表面構造を安定化させ、非水電解質二次電池の高温保存特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

本発明は、リチウムイオンをインタカレーションする遷移金属含有複合酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解液と、炭素材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極活物質として、 Li_2CO_3 を有し、かつ M_1CO_3 (M_1 は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 Li_2CO_3 は除く) および R-COOM_2 (R はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なく

10

20

30

40

50

とも1種類の官能基、M2はH、Na、Liからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素)からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも1種類以上を表面に被覆したリチウム含有複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池であり、金属溶出を抑制し、他の特性を維持したまま高温保存特性を向上させることができる。

【0015】

また、リチウム含有複合酸化物とセルロース類を混合する工程と、水を投入した後混練を行う工程と、乾燥する工程と、230以上で焼成する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法、または、リチウム含有複合酸化物とセルロース類の水溶液を混練する工程と、乾燥する工程と、230以上で焼成する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を用いることにより、 Li_2CO_3 を有し、かつ $M_1_2CO_3$ (M1はH、Na、Liからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 Li_2CO_3 は除く)および $R-COOM_2$ (Rはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の官能基、M2はH、Na、Liからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素)からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも1種類以上を正極活物質表面に均一に被覆することができ、反応の均一化により、保存特性を向上させることができる。さらに、ガス発生の原因となる物質を焼き飛ばしているため、ガス発生量の抑制と金属溶出量の抑制を同時に達成することができる。焼成温度が高すぎる場合には、活物質構造中の酸素が抜けてしまい、酸素欠損が生じ、電池性能が落ちてしまう。よって、活物質の酸素欠損が生じる温度が、焼成温度の上限となる。

【0016】

さらに、正極活物質とセルロースの水混練において、セルロース類の混合量がリチウム含有複合酸化物に対して重量基準で0.01~2.0%であることにより、より効果が現れる。0.01%を下回る場合には、表面改質が十分行われないうちに効果が小さい。2.0%を上回る場合には、改質効果が大きい、ガス発生量が増加するなどの問題が生じる。

【0017】

またセルロース類は、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースよりなる群から選ばれた少なくとも1種類にすることにより、金属溶出の抑制により顕著な効果が表れる。

【0018】

また、リチウム含有複合酸化物が、リチウムニッケル複合酸化物を含有し、比表面積を $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすることにより、高電圧時の結晶構造を高め、反応面積を小さく抑え、金属溶出をさらに抑制させることができる。

【0019】

さらに、非水電解質二次電池において、通常作動状態での充電終止電圧が4.3~4.5Vに設定した場合、金属溶出が大幅に増加する。本手法を用いることで4.3V以上、4.5V以下の高電圧使用においても、4.2V時と同等の金属溶出レベルに抑制することが可能であるため、充電終止電圧を4.3~4.5Vに設定することで、本発明の効果をより顕著に得ることが可能となる。さらに、充電終止電圧を上げることにより、大幅な容量の向上も可能となる。

【実施例1】

【0020】

図1を参照しながら、本発明の具体的な実施の形態について説明する。なお、以下の実施例では円筒型電池を作製したが、電池の形状はこれに限られない。本発明は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型または扁平型の電池にも適用できる。

【0021】

(実施例1)

正極活物質には組成式 $Li_{1.05}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム含有

10

20

30

40

50

複合酸化物を用いた。

【0022】

NiSO₄水溶液に、所定比率のCoおよびMnの硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケルNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、80℃で乾燥を行った。得られた水酸化ニッケルは平均粒径約10μmであった。

【0023】

得られたNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂を大気中380℃で10時間の熱処理(以下、一次焼成と記載)を行い、酸化ニッケルNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}Oを得た。得られた酸化物は粉末X線回折により単一相の酸化ニッケルであることを確認した。

10

【0024】

次に、得られたNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}Oに、Ni、Co、Alの原子数の和とLiの原子数の比が1.00:1.05になるように水酸化リチウム1水和物を加え、乾燥空气中1000℃で10時間の熱処理(以下、二次焼成と記載)を行うことにより、目的とするLi_{1.05}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂を得た。得られたリチウム含有複合酸化物は粉末X線回折により単一相の六方晶層状構造であると共に、CoおよびAlが固溶していることを確認した。そして粉碎、分級の処理を経てリチウム含有複合酸化物粉末とした。平均粒径8.5μm、BET法による比表面積は0.3m²/gであった。

【0025】

得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉碎、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたりチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、Li₂CO₃、LiNaCO₃、Na₂CO₃、LiHCO₃、NaHCO₃、R-COONaが含まれることを確認している。

20

【0026】

この活物質100質量部に導電材としてのアセチレンブラック(AB)2.5質量部を加え、この混合物にN-メチルピロリドン(NMP)の溶剤に結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を溶解した溶液を混練してペースト状にした。なお、加えたPVdF量は活物質100質量部に対して3質量部となるように調製した。次いで、このペーストをアルミニウム箔の両面に塗工し、乾燥後、圧延して活物質密度3.30g/cc、厚み1.52mm、合剤幅56.5mm、長さ520mmの正極板とした。

30

【0027】

次いで負極3の作製方法は、負極活物質として、平均粒径が約10μmであり、粉末X線回折による002面の面間隔(d002)が0.348nm、真密度が2.24g/ccである人造黒鉛を用い、これとSBRとCMC水溶液を質量比で人造黒鉛:CMC:SBR=100:1:1の割合で混合したものを銅箔の両面に塗工し、乾燥後圧延し活物質密度1.60g/cc、厚み0.177mm、合剤幅58.5mm、長さ580mmの負極板とした。

40

【0028】

正極1にはアルミニウム製の正極リード2、負極3にはニッケル製の負極リード4を合剤剥離後それぞれ取り付け、ポリプロピレン(PP)とポリエチレン(PE)とからなるセパレータ5を介して渦巻き状に巻回し、極板群を構成した。極板群の上部にはポリプロピレン製の上部絶縁板6を、極板群の下部にはポリプロピレン製の下部絶縁板7を取り付け、鉄にニッケルメッキを施した直径18mm、高さ65mmのケース8に納入した。

【0029】

電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とEMC(エチルメチルカーボネート)を20:30:30の体積比で混合した溶媒に1.0mol/lの六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解させ、添加剤としてVCを3w

50

t % 混合させたものを用い、これを注液した後、開口部を封口板 10 により封口して、電池 A を作製した。

【0030】

(比較例 1)

電池 A の正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、リチウム含有複合酸化物に CMC を被覆させる工程を行わず、その他は電池 A と同様の手順で行い、電池 B を作製した。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 のみが含まれることを確認した。

【0031】

上記の各電池を、環境温度 20 にて電流 480 mA (0.2 C) で 4.1 V まで充電し、電流 480 mA で 3.0 V まで放電させる試験をそれぞれ 3 サイクル行った後、電流 480 mA で 4.1 V まで充電し、60 で 2 日間放置した後に、初期容量を確認し、各種試験を行った。初期容量の確認は、定電流定電圧充電 (CCCV) にて充電終止電圧 4.4 V に設定し 1680 mA 120 mA まで充電し、定電流放電 (CC) にて 480 mA で 3.0 V まで放電させる試験を 2 サイクル行った。

【0032】

保存試験では、まず CCCV で 4.4 V まで充電し、60 20 日間保存した後、再び容量確認を行い、初期容量に対する保存後の容量の比率を求めた。

【0033】

その際に、数セルは保存後に、容量確認を行わず、保存後に発生したガス発生量についてガスクロマトグラフィーを用いて分析した。さらに電池を分解して負極を取り出し、保存後に負極に析出した金属溶出量について ICP を用いて分析した。金属溶出量については、取り出した負極活物質重量あたりに換算して示す。

【0034】

測定した保存後の容量回復率、ガス発生量、金属溶出量の結果を表 1 に示す。

【0035】

【表 1】

電池	保存後容量回復率 (%)	保存後ガス発生量 (ml)	保存後金属溶出量 (ppm)
電池 A	90	4	70
電池 B	77	4	190

【0036】

表 1 の結果から、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれている電池 A の場合、保存後の金属溶出量が少なく、容量回復率も良好であるのに対し、 Li_2CO_3 のみを含む電池 B では、保存後の金属溶出量を抑制できず、容量回復率が大幅に低下していた。

【0037】

以上の結果から、リチウム含有複合酸化物の表面は Li_2CO_3 と、 M_1CO_3 (M_1 は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素、ただし Li_2CO_3 は含まない) および R-COOM_2 (R はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の官能基、 M_2 は H、Na、Li からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素) からなる群より選ばれる分子のうち少なくとも 1 種類により、被覆されていることが必要であることがわかる。

【0038】

(実施例 2)

電池 A の正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物 100 質量部に対し、CMC 0.1 質量部に加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、43 μm のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を 100 で焼成し、CMC の

焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Cを作製した。

【0039】

(実施例3)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、 $43\ \mu\text{m}$ のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を230 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Dを作製した。

10

【0040】

(実施例4)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、 $43\ \mu\text{m}$ のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を300 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Eを作製した。

20

【0041】

(実施例5)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、 $43\ \mu\text{m}$ のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を600 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Fを作製した。

30

【0042】

(実施例6)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、 $43\ \mu\text{m}$ のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を1100 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Gを作製した。

40

【0043】

(実施例7)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、あらかじめCMCを水に溶解させて作製したCMC1%水溶液を10質量部加え、さらに水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、 $43\ \mu\text{m}$ のメッシュを用いて分級を行った。得られた

50

粉体を250 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Hを作製した。

【0044】

(実施例8)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC粉末を0.1%加え、乾式混合のみを行った。得られた粉体を250 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Iを作製した。

【0045】

CMCを被覆させたリチウム含有複合酸化物の焼成温度、測定した保存後の容量回復率、ガス発生量、金属溶出量の結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

電池	焼成温度 (°C)	保存後容量回復率 (%)	保存後ガス発生量 (ml)	保存後金属溶出量 (ppm)
電池A	250	90	4	70
電池C	100	88	9	77
電池D	230	89	6	75
電池E	300	90	3	67
電池F	600	91	3	69
電池G	1100	79	5	167
電池H	250	88	4	82
電池I	250	83	4	120

【0047】

表2の結果から、焼成温度が230 より低い電池Cにおいては保存後金属溶出量が抑制され、容量回復率は良好であるが、ガス発生量が増加した。酸化分解されガス発生の原因となるCMCの残留物が多いことが原因であると考えられる。

【0048】

焼成温度が1100 より高い電池Gにおいては金属溶出を抑制する効果が小さかった。この原因は焼成温度が1100 を超えるとリチウム複合酸化物から酸素が抜け始め、結晶構造中の酸素欠損が生じたためと考えられる。粉末X線回折により、酸素欠損が1100 で生じることを確認している。このため、焼成温度の上限は、リチウム複合酸化物の酸素欠損が生じない温度以下にすることが好ましい。

【0049】

非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、電池Aのようにリチウム含有複合酸化物とセルロース類を混合する工程と、水を投入した後混練を行う工程と、乾燥する工程と、焼成する工程とを有すること、または、電池Hのようにリチウム含有複合酸化物とセルロース類の水溶液を混練する工程と、乾燥する工程と、焼成する工程とを有することにより、保存後金属溶出量を抑制する効果が大きく、容量回復率も大きい。

【0050】

セルロース類をリチウム含有複合酸化物に乾式で被覆させる方法を用いた電池Iでは、保存後金属溶出量の低減効果が小さかった。CMCの分散が不十分であるために、セルロース類で被覆されていないリチウム含有複合酸化物の表面が多いことが原因であると推測している。

【0051】

以上の結果から、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法としては、リチウム含有複合酸化物とセルロース類を混合する工程と、水を投入した後混練を行う工程と、乾燥する工程と、230℃以上で焼成する工程とを有すること、または、リチウム含有複合酸化物とセルロース類の水溶液を混練する工程と、乾燥する工程と、230℃以上で焼成する工程とを有することが好ましい。焼成温度の上限はリチウム複合酸化物の酸素欠損が生じない温度以下にすることが好ましい。

【0052】

(実施例9)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.005質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉砕、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、R-COONaが含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Jを作製した。

10

【0053】

(実施例10)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC0.01質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉砕、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、R-COONaが含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Kを作製した。

20

【0054】

(実施例11)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉砕、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、R-COONaが含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Lを作製した。

30

【0055】

(実施例12)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC2質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉砕、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、R-COONaが含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Mを作製した。

40

【0056】

(実施例13)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、CMC3質量部加え、

50

粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、43 μm のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250 で焼成し、CMCの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Mを作製した。

【0057】

ここで、リチウム含有複合酸化物重量に対するCMC比率、測定した保存後の容量回復率、ガス発生量、金属溶出量の結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

電池	CMC量 (%)	保存後容量回復率 (%)	保存後ガス発生量 (ml)	保存後金属溶出量 (ppm)
電池A	0.1	90	4	70
電池J	0.005	83	4	148
電池K	0.01	87	3	94
電池L	1.0	93	4	64
電池M	2.0	95	6	62
電池N	3.0	94	10	59

【0059】

表3の結果から、CMC量については、電池Jのように0.01%を下回ると、保存後の金属溶出量の抑制効果が小さく、容量回復率も小さくなった。リチウム含有複合酸化物表面を十分に被覆できていないことが原因であると考えられる。

【0060】

また、CMC量が2%を上回っている電池Nでは、ガス発生量が増加する傾向にあった。よって、CMC量は0.01~2%が好ましいことがわかる。表面に残存している Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa などが過剰に存在すると、それ自体が分解され、ガス発生の原因になるためと推測している。

【0061】

(実施例14)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、カルボキシメチルエチルセルロース0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、43 μm のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250 で焼成し、カルボキシメチルエチルセルロースの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Oを作製した。

【0062】

(実施例15)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、メチルセルロース0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80 で乾燥させ、粉碎、43 μm のメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250 で焼成し、メチルセルロースの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Pを作製した。

【0063】

10

20

30

40

50

(実施例16)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、エチルセルロース0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉碎、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、エチルセルロースの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Qを作製した。

【0064】

(実施例17)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た後、得られたリチウム含有複合酸化物100質量部に対し、ヒドロキシプロピルセルロース0.1質量部加え、粉体状態で機械混合した。水を徐々に加え十分に混練後、80℃で乾燥させ、粉碎、43μmのメッシュを用いて分級を行った。得られた粉体を250℃で焼成し、ヒドロキシプロピルセルロースの焼成物によって被覆されたリチウム含有複合酸化物を得た。ICP、XPS、化学滴定による分析結果から、表面を被覆している物質には、 Li_2CO_3 、 LiNaCO_3 、 Na_2CO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 R-COONa が含まれることを確認した。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Rを作製した。

【0065】

ここで、用いたセルロース類の種類、測定した保存後の容量回復率、ガス発生量、金属溶出量の結果を表4に示す。

【0066】

【表4】

電池	セルロースの種類	保存後容量回復率 (%)	保存後ガス発生量 (ml)	保存後金属溶出量 (ppm)
電池A	カルボキシメチルセルロース	90	4	70
電池O	カルボキシメチルエチルセルロース	90	4	78
電池P	メチルセルロース	88	5	93
電池Q	エチルセルロース	89	4	83
電池R	ヒドロキシプロピルセルロース	87	6	98

【0067】

表4の結果から、本実施例において、セルロース類が、カルボキシメチルエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースからなる群から選ばれた少なくとも1種類をもちいることでも、CMCと同様な効果が得られることがわかる。

【0068】

(実施例18)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、一次焼成温度を120℃、二次焼成温度を800℃に制御することで、比表面積を調製し、比表面積が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を得た。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Sを作製した。

【0069】

(実施例19)

電池Aの正極活物質の製造プロセスにおいて、一次焼成温度を250℃、二次焼成温度を900℃に制御することで、比表面積を調製し、比表面積が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.05}$

10

20

30

40

50

$Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ を得た。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Tを作製した。

【0070】

ここで、測定した保存後の容量回復率、ガス発生量、金属溶出量の結果を表5に示す。

【0071】

【表5】

電池	比表面積 (m^2/g)	保存後容量回復率 (%)	保存後ガス発生量 (ml)	保存後金属溶出量 (ppm)
電池A	0.3	90	4	70
電池S	1.0	87	7	98
電池T	1.5	83	10	123

10

【0072】

表5から明らかのように、比表面積が $1.0 m^2/g$ より高い電池Tにおいては、保存後金属溶出量を抑制する効果が小さく、ガス発生量も増加した。この結果から比表面積は $1.0 m^2/g$ 以下であることが好ましいことがわかる。

【0073】

(実施例20)

電池Aの正極活物質の製造プロセスと同様に、三元系酸化ニッケル $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O$ を得た。次に、得られた $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O$ に、Ni、Co、Mnの原子数の和とLiの原子数の比が $1.00:1.00$ になるように水酸化リチウム1水和物を加え、二次焼成を行うことにより、目的とする $Li_{1.00}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ を得た。得られたリチウム含有複合酸化物は粉末X線回折により単一相の六方晶層状構造であることを確認した。そして粉碎、分級の処理を経てリチウム含有複合酸化物粉末とした。BET法による比表面積は $0.4 m^2/g$ であった。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Uを作製した。

20

【0074】

(実施例21)

電池Aの正極活物質の製造プロセスと同様に、三元系酸化ニッケル $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O$ を得た。次に、得られた $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O$ に、Ni、Co、Mnの原子数の和とLiの原子数の比が $1.00:1.12$ になるように水酸化リチウム1水和物を加え、二次焼成を行うことにより、目的とする $Li_{1.12}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ を得た。得られたリチウム含有複合酸化物は粉末X線回折により単一相の六方晶層状構造であることを確認した。そして粉碎、分級の処理を経てリチウム含有複合酸化物粉末とした。BET法による比表面積は $0.2 m^2/g$ であった。その他は電池Aと同様の手順で行い、電池Vを作製した。

30

【0075】

(実施例22)

電池Aの正極活物質の製造プロセスと同様に、 $NiSO_4$ 水溶液に、所定比率のCoおよびMnの硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケル $Ni_{0.57}Co_{0.1}Mn_{0.33}(OH)_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池Aと同様の手順で行い、得られたBET法による比表面積は $0.3 m^2/g$ の $Li_{1.05}Ni_{0.57}Co_{0.1}Mn_{0.33}O_2$ を用い、電池Wを作製した。

40

【0076】

(実施例23)

電池Aの正極活物質の製造プロセスと同様に、 $NiSO_4$ 水溶液に、所定比率のCoおよびMnの硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケル $Ni_{0.33}Co_{0.35}Mn_{0.32}(OH)_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他

50

は電池 A と同様の手順で行い、得られた B E T 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{Ni}_{0.33} \text{Co}_{0.35} \text{Mn}_{0.32} \text{O}_2$ を用い、電池 X を作製した。

【 0 0 7 7 】

(実施例 2 4)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Mn の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.66} \text{Co}_{0.33} \text{Mn}_{0.01} (\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A と同様の手順で行い、得られた B E T 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{Ni}_{0.66} \text{Co}_{0.33} \text{Mn}_{0.01} \text{O}_2$ を用い、電池 Y を作製した。

【 0 0 7 8 】

(実施例 2 5)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Mn の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.35} \text{Co}_{0.30} \text{Mn}_{0.35} (\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A と同様の手順で行い、得られた B E T 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{Ni}_{0.35} \text{Co}_{0.30} \text{Mn}_{0.35} \text{O}_2$ を用い、電池 Z を作製した。

【 0 0 7 9 】

(実施例 2 6)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Al の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し、中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.03} (\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、 80°C で乾燥を行った。得られた水酸化ニッケルを大気中 600°C で 10 時間の熱処理を行い、酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.03} \text{O}$ を得た。

【 0 0 8 0 】

次に、得られた $\text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.03} \text{O}$ に、Ni、Co、Al の原子数の和と Li の原子数の比が $1.00 : 1.01$ になるように水酸化リチウム 1 水和物を加え、乾燥空気中 800°C で 10 時間の熱処理を行うことにより、目的とする $\text{Li}_{1.01} \text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.03} \text{O}_2$ を得た。得られたリチウム含有複合酸化物は粉末 X 線回折により単一相の六方晶層状構造であると共に、Co および Al が固溶していることを確認した。そして粉碎、分級の処理を経てリチウム含有複合酸化物粉末とした。B E T 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。その他は電池 A と同様の手順で行い、電池 A A を作製した。

【 0 0 8 1 】

(実施例 2 7)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co の硫酸塩と Ti の硝酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し、中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Ti}_{0.03} (\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A A と同様の手順で行い、得られた B E T 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_{1.01} \text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Ti}_{0.03} \text{O}_2$ を用い、電池 A B を作製した。

【 0 0 8 2 】

(実施例 2 8)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Mg の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し、中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Mg}_{0.03} (\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A A と同様の手順で行い、得られた B E T 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_{1.01} \text{Ni}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Mg}_{0.03} \text{O}_2$ を用い、電池 A C を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

(実施例 2 9)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Mo の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し、中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mo}_{0.03}(\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A A と同様の手順で行い、得られた BET 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$ を用い、電池 A D を作製した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 3 0)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Y の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し、中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.03}(\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A A と同様の手順で行い、得られた BET 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.03}\text{O}_2$ を用い、電池 A E を作製した。

【 0 0 8 5 】

(実施例 3 1)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Zr の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し、中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.03}(\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A A と同様の手順で行い、得られた BET 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2$ を用い、電池 A F を作製した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 3 2)

電池 A の正極活物質の製造プロセスと同様に、 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co、Mn、Y の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和することによって四元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.27}\text{Y}_{0.03}(\text{OH})_2$ の沈殿を共沈法により生成させた。その他は電池 A と同様の手順で行い、得られた BET 法による比表面積は $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.27}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用い、電池 A G を作製した。

【 0 0 8 7 】

ここで、リチウム含有複合酸化物の組成と比表面積、測定した保存後の容量回復率、ガス発生量、金属溶出量の結果を表 6 に示す。

【 0 0 8 8 】

10

20

30

【表 6】

電池	比表面積 (m^2/g)	保存後容量 回復率 (%)	保存後ガス発生量 (ml)	保存後金属 溶出量 (ppm)
電池A	0.3	90	4	70
電池U	0.4	87	3	80
電池V	0.2	92	7	71
電池W	0.3	90	5	73
電池X	0.3	91	4	71
電池Y	0.3	93	4	63
電池Z	0.3	88	4	72
電池AA	0.3	85	7	34
電池AB	0.3	83	6	38
電池AC	0.3	81	7	55
電池AD	0.3	84	8	48
電池AE	0.3	89	7	37
電池AF	0.3	88	6	53
電池AG	0.3	95	3	42

10

【0089】

表6の結果から、本実施例において、正極活物質には一般式 $Li_xNi_{1-(y+z)}Co_yM_zO_2(1.00 \times 1.12)(0.1 \ y \ 0.35)(0.01 \ z \ 0.35)$ (M = Al、Mn、Ti、Mg、Mo、Y、Zrから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物であれば同様の効果を得ることができることがわかる。

20

【0090】

(実施例33)

電池A、電池Bを用いて、表7に示すように充電終止電圧を変更し、試験1から10の電池評価を行った。評価で設定した充電終止電圧、電池容量、測定した保存後の容量回復率、金属溶出量の結果を表7に示す。

【0091】

【表7】

試験	電池	充電終止電圧 (V)	初期容量 (mAh)	保存後容量 回復率 (%)	保存後金属溶出量 (ppm)
試験1	電池A	4.2	2040	93	12
試験2	電池A	4.3	2180	92	24
試験3	電池A	4.4	2400	90	70
試験4	電池A	4.5	2500	85	130
試験5	電池A	4.6	2570	67	220
試験6	電池B	4.2	2040	92	23
試験7	電池B	4.3	2180	81	65
試験8	電池B	4.4	2400	77	190
試験9	電池B	4.5	2500	61	320
試験10	電池B	4.6	2570	59	450

30

40

【0092】

表7から明らかのように、本発明の正極活物質は充電終止電圧が4.3V以上で顕著に効果が現れる。4.3Vを下回る試験1と試験6においては、保存後金属溶出量が少ないために、本発明の電池Aと従来電池Bとで差が小さく、本発明の効果が小さく表れただけであった。4.5Vを上回る試験5においては、本発明の電池Aと従来電池Bの特性を比較すると、保存後金属溶出抑制の効果が表れているが、電解液成分が4.6Vまでいくと酸化分解してしまうため、4.5V以下の特性と比べ、保存後の回復率が小さい結果となった。上記の結果と、さらに電池の高容量化の観点から、充電終止電圧は4.3V以上、4.5V以下であることが好ましいことがわかる。

【0093】

50

また、本実施例において、負極活物質には人造黒鉛を用いたが、難黒鉛性炭素など他の炭素材料、シリコン系化合物などLiの吸蔵・放出が可能である物質であればいずれの物質も用いることができる。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明の正極の製造方法を用いた非水電解質二次電池は高温保存特性の改善であり、携帯電話に使用する二次電池としての利用が期待される。また、電動工具など高出力を有する駆動用電源としても利用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0095】

10

【図1】本発明の非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図

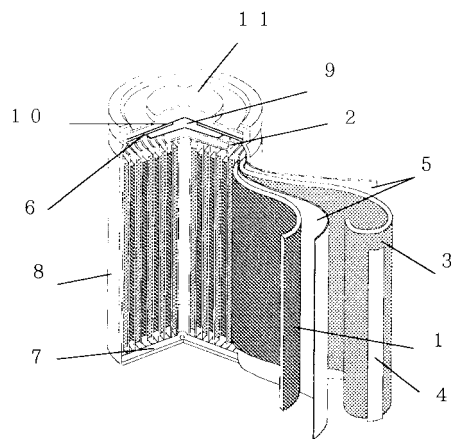
【符号の説明】

【0096】

- 1 正極
- 2 正極リード
- 3 負極
- 4 負極リード
- 5 セパレータ
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 ケース
- 9 ガスケット
- 10 封口板
- 11 正極端子

20

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-103554(JP,A)
特開2004-119110(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/525
H01M	4/36
H01M	10/0525
H01M	10/0566